

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 0 3 年 1 0 月 3 1 日  
Date of Application:

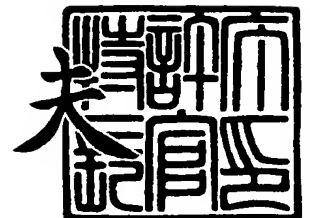
出 願 番 号                    特 願 2 0 0 3 - 3 7 3 7 2 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                    [ J P 2 0 0 3 - 3 7 3 7 2 3 ]

出      願      人                    株式会社リコー  
Applicant(s):

2 0 0 4 年   2 月 1 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



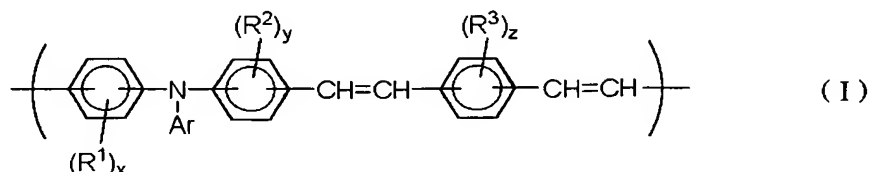
【書類名】 特許願  
【整理番号】 0308161  
【提出日】 平成15年10月31日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 29/82  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
    【氏名】 匂坂 俊也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
    【氏名】 佐々木 正臣  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
    【氏名】 鳥居 昌史  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
    【氏名】 秋山 善一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
    【氏名】 中山 義宣  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
    【氏名】 河村 慎一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
    【氏名】 岡田 崇  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
    【氏名】 山賀 匠  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000006747  
    【氏名又は名称】 株式会社リコー  
    【代表者】 桜井 正光  
【代理人】  
    【識別番号】 100074505  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 池浦 敏明  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 009036  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9909722

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

下記一般式 (I) で示される繰り返し単位を有する重合体と、下記一般式 (II) で示される化合物からなる混合物を主成分とすることを特徴とする有機半導体材料。

## 【化 1】



〔(I) 式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換で、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、x、y、z はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよく、Ar は置換または無置換の芳香族炭化水素基を表す。〕

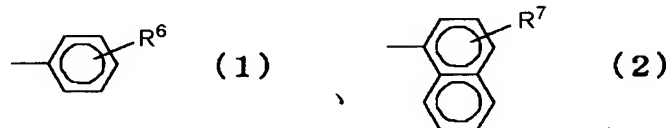
## 【化 2】



〔(II) 式中 n は 0 または 1 の整数、Ar' は置換もしくは無置換のアリール基を表し、R<sup>4</sup> は水素原子、置換アルキル基を含むアルキル基あるいは置換もしくは無置換のアリールを表し、R<sup>5</sup> は水素原子、置換アルキル基を含むアルキル基あるいは置換もしくは無置換のアリールを表し、Ar' と R<sup>4</sup> は共同で環を形成してもよい。〕

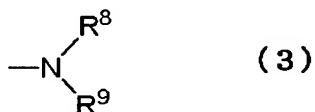
(II) 式中 A は下記一般式 (1)、(2) で示される化合物、9-アントリル基または置換もしくは無置換のカルbazolil 基を表す。

## 【化 3】



(1) (2) 式中、R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、又は一般式 (3) で示される基を表す。

## 【化 4】

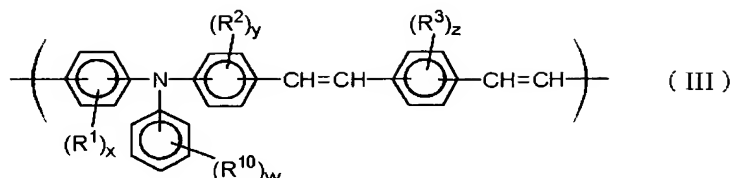


(3) 式中、R<sup>8</sup> および R<sup>9</sup> は置換アルキル基をふくむアルキル基、置換または無置換のアリール基を表し、R<sup>8</sup> および R<sup>9</sup> は同一でも異なってもよく、R<sup>8</sup> および R<sup>9</sup> は互いに結合して環を形成してもよい。〕

## 【請求項 2】

該一般式 (I) で示される繰り返し単位が、下記一般式 (III) で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機半導体材料。

## 【化5】

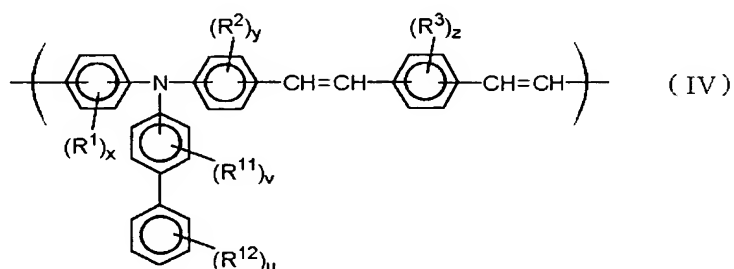


〔(III) 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{10}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $w$  は 0 から 5 の整数を示し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{10}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

## 【請求項3】

該一般式 (I) で示される繰り返し単位が、下記一般式 (IV) で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機半導体材料。

## 【化6】

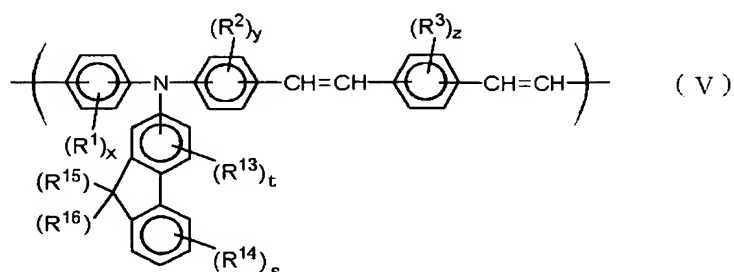


〔(IV) 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $u$  は 0 から 5 の整数を示し、 $v$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

## 【請求項4】

該一般式 (I) で示される繰り返し単位が、下記一般式 (V) で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機半導体材料。

## 【化7】



〔(V) 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $t$  は 0 から 3 の整数を示し、 $s$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

## 【請求項5】

該一般式 (I)、(III)、(IV)、(V) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  の少なくとも一つが炭素数 2 ～ 18 の置換または無置換で、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基もしくはアル

キルチオ基であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機半導体材料。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の有機半導体材料と、該有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

【請求項 7】

該第三の電極が、該構造体に絶縁体を介して設けられていることを特徴とする請求項 6 に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項 8】

該一般式 (I)、(III)、(IV)、(V) の中から選択された繰り返し単位を有する重合体と、該一般式 (II) で示される化合物からなる混合物を主成分とする有機半導体材料の溶液を塗布した後、溶媒を乾燥させて有機半導体層を形成する工程を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機薄膜トランジスタおよびその製造方法

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、有機半導体材料、該有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタ、及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

【0002】

有機活性層を備えた電界効果型薄膜トランジスタ (TF T) は、シリコンベース TF T の安価な代替品として近年大きな注目を集めてきている。有機材料を用いてデバイスを構成することにより、印刷法、スピンコート法、浸漬法などの湿式法により簡便に回路を形成することが可能となる。すなわちシリコンベース TF T の製造プロセスで必要とされるコストのかかる工程を経ることなくデバイスを製造することが可能であり、製造コストの大幅なコストダウンや大面積化等が期待される。加えて有機材料ベースのデバイスの利点には機械的フレキシビリティ、軽量化という点も挙げられる。現状、有機材料はキャリアの移動度の観点からは無機半導体材料の性能には及ばないものの、これらの利点により、有機半導体デバイスは大きな注目を集めている。

【0003】

有機 TF T の構成とその動作について説明する。図 1 (A) (尚、図 1 (A) は本発明の有機薄膜トランジスタの構成例であるが、材料以外の構造に関する説明を、図 1 (A) を借りて説明する) は、代表的な有機 TF T の断面図である。図 1 (A) 中の一対の電極 (ソース電極およびドレイン電極) の間に電圧をかけると、有機半導体層を通じてソース電極とドレイン電極の間に電流が流れる。この際、絶縁層により有機半導体層と隔てられたゲート電極に電圧を印加すると、電界効果によって有機半導体層の電導度が変化し、したがってソース・ドレイン電極間に流れる電流を変調することができる。これは絶縁層に近接する有機半導体層内の蓄積層の幅がゲート電圧によって変化し、チャンネル断面積が変化するためであると考えられている。

【0004】

このような有機 TF T の半導体材料としては、例えば低分子材料ではペンタセン (Synth. Met., 51, 419, 1992)、フタロシアニン (Appl. Phys. Lett., 69, 3066, 1996.)、フラレン (特許文献1、Appl. Phys. Lett., 67, 121, 1995.)、アントラジチオフェン (特許文献2)、チオフェンオリゴマー (特許第3145294号公報、Chem. Mater., 4, 457, 1998.)、ビスジチエノチオフェン (Appl. Phys. Lett., 71, 3871, 1997.) などが、また高分子材料ではポリチオフェン (Appl. Phys. Lett., 69, 4108, 1996.)、ポリチエニレンビニレン (Appl. Phys. Lett., 63, 1372, 1993.)、ポリアリールアミン (特許文献3) などの幾つかの材料が提案されている。

【0005】

上記の材料は、TF T デバイス用の有機半導体として魅力的なキャリア移動度を有している。しかし、商用としての有機半導体を用いた TF T デバイスに適用するには、これらの材料を幾つかの点で改良することが求められている。例えば、ペンタセンは約  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の移動度を有すると報告されている。しかし、ペンタセンは溶媒に難溶性であり、ペンタセンのフィルムを溶液から形成することは困難である。また、ペンタセンは、酸素を含有する雰囲気下では経時酸化する傾向が有り、酸化に対して不安定である。同様にフタロシアニン、フラレンなども溶媒への溶解性が低く、一般に真空蒸着法を用いて半導体層を作製せねばならず、製造工程の低コスト化、大面積化等の有機ベースのデバイスに特徴的な恩恵を享受することができない。加えて、これら材料には基板の変形によって膜の剥がれ、割れ等が生じる場合があるという問題もある。

【0006】

また、湿式塗工が可能である材料としてポリアルキルチオフェン系材料 (Appl. Phys. Lett., 69, 4108, 1996.)、が注目されているが、デバイスのオンオフ比が低いことや、酸化されやすく特性が経時変化してしまうという欠点を有する。またポリアリーールアミン系材料 (特許文献3) なども提案されているが、さらなる高移動度化が求められている。

#### 【0007】

以上のように、幾つかの材料がTF T用の有機半導体材料として提案されているものの、必要とされる全ての特性を満たした有機半導体材料は未だに得られていないのが現状である。好ましい有機半導体材料においては、良好なトランジスタ特性を示すことに加えて、良好なフィルムがウェットプロセスにより作製され得るような溶媒への溶解性を示し、加えて耐酸化性をはじめとする保存安定性が求められる。

【特許文献1】 特開平8-228034号公報

【特許文献2】 特開平11-195790号公報

【特許文献3】 特願2003-35582号

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明はこれら問題を解決するためになされたもので、ウェットプロセスによる簡便な方法で素子を作製でき、キャリア移動度が高く、オンオフ比の大きい良好なトランジスタ特性を示し、かつ経時変化しにくい安定な有機半導体材料、及び該有機半導体材料を用いた有機薄膜トランジスタを提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

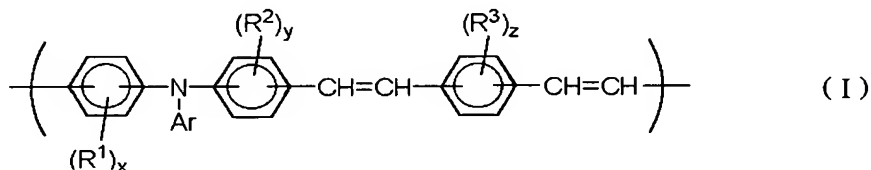
#### 【0009】

本発明者らは上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定の構造を有する重合体と低分子化合物の混合物を有機TF Tの半導体層として用いることが上記目的に対して有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明によれば、以下に示す有機半導体材料、有機薄膜トランジスタ、及びその製造方法が提供される。

〔1〕 下記一般式 (I) で示される繰り返し単位を有する重合体と、下記一般式 (II) で示される化合物からなる混合物を主成分とすることを特徴とする有機半導体材料。

#### 【化8】



〔(I) 式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換で、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、x、y、z はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよく、Ar は置換または無置換の芳香族炭化水素基を表す。〕

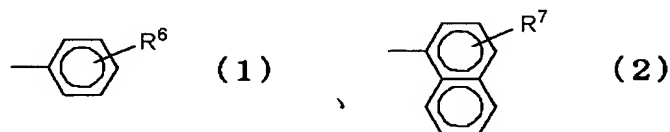
#### 【化9】



〔(II) 式中nは0または1の整数、Ar' は置換もしくは無置換のアリール基を表し、R<sup>4</sup> は水素原子、置換アルキル基を含むアルキル基あるいは置換もしくは無置換のアリールを表し、R<sup>5</sup> は水素原子、置換アルキル基を含むアルキル基あるいは置換もしくは無置換のアリールを表し、Ar' とR<sup>4</sup> は共同で環を形成してもよい。〕

(I I) 式中 A は下記一般式 (1)、(2) で示される化合物、9-アントリル基または置換もしくは無置換のカルバゾリル基を表す。

【化 1 0】



(1) (2) 式中、 $R^6$  および  $R^7$  は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、又は一般式 (3) で示される基を表す。

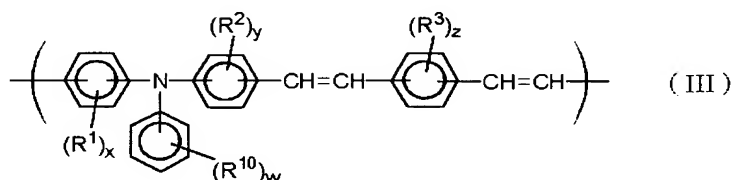
【化 1 1】



(3) 式中、 $R^8$  および  $R^9$  は置換アルキル基をふくむアルキル基、置換または無置換のアリール基を表し、 $R^8$  および  $R^9$  は同一でも異なってもよく、 $R^8$  および  $R^9$  は互いに結合して環を形成してもよい。]

〔2〕 該一般式 (I) で示される繰り返し単位が、下記一般式 (I I I) で示される繰り返し単位であることを特徴とする前記〔1〕に記載の有機半導体材料。

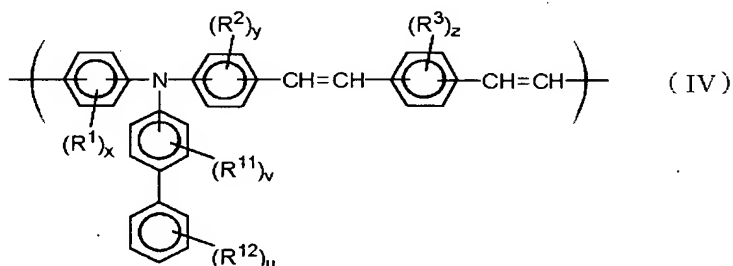
【化 1 2】



〔(III) 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{10}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $w$  は 0 から 5 の整数を示し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{10}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。]

〔3〕 該一般式 (I) で示される繰り返し単位が、下記一般式 (I V) で示される繰り返し単位であることを特徴とする前記〔1〕に記載の有機半導体材料。

【化 1 3】

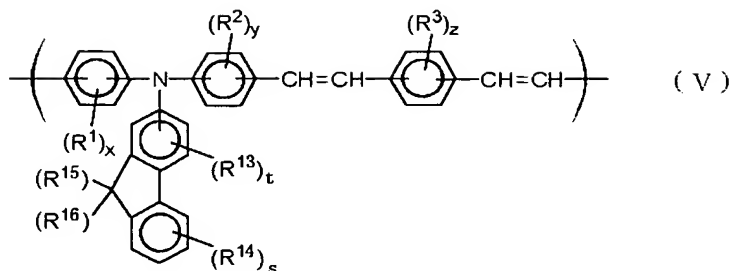


〔(IV) 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $u$  は 0 から 5 の整数を示し、 $v$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。]

〔4〕 該一般式 (I) で示される繰り返し単位が、下記一般式 (V) で示される繰り返し単位であることを特徴とする前記〔1〕に記載の有機半導体材料。



## 【化 1 4】



〔(V) 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $t$  は 0 から 3 の整数を示し、 $s$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。〕

〔5〕 該一般式 (I)、(III)、(IV)、(V) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  の少なくとも一つが炭素数 2 ～ 18 の置換または無置換で、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基であることを特徴とする前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の有機半導体材料。

〔6〕 該〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の有機半導体材料と、該有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

〔7〕 該第三の電極が、該構造体に絶縁体を介して設けられていることを特徴とする前記〔6〕に記載の有機薄膜トランジスタ。

〔8〕 該一般式 (I)、(III)、(IV)、(V) の中から選択された繰り返し単位を有する重合体と、該一般式 (II) で示される化合物からなる混合物を主成分とする有機半導体材料の溶液を塗布した後、溶媒を乾燥させて有機半導体層を形成する工程を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

## 【発明の効果】

## 【0010】

以上示したように、請求項 1 ～ 4 の構成により、コストパフォーマンスに優れ、移動度、オンオフ比、環境耐性に優れた有機半導体材料が提供される。

請求項 5 の構成により、従来公知のペンタセン、フタロシアン材料では不可能であった溶媒への良好な溶解性が得られ、湿式成膜技術にて簡便に製造できるコストパフォーマンスに優れた有機半導体材料が提供される。

請求項 6 の構成により、コストパフォーマンスに優れ、移動度、オンオフ比、環境耐性に優れた有機薄膜トランジスタが提供される。

請求項 7 の構成により、湿式成膜技術にて簡便に製造できる為にコストパフォーマンスに優れ、かつ良好な特性を示す優れた絶縁ゲート型の電界効果型有機薄膜トランジスタの提供が可能となる。

請求項 8 の構成により、良好な特性を示す優れた有機薄膜トランジスタのコストパフォーマンスに優れた湿式製造方法が提供される。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

次に、本発明を添付の図面に沿って詳細に説明する。

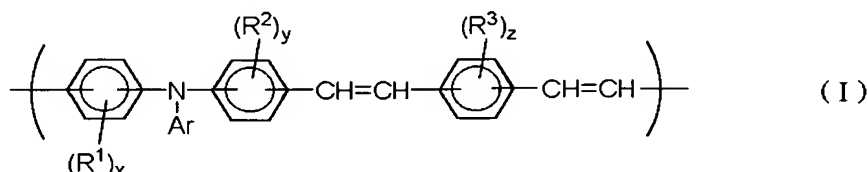
図 1 (A)、(B)、(C)、(D) は本発明に係る有機 TFT の構造を表す概略図である。本発明に係る有機 TFT の有機半導体層は、特定の繰り返し単位を有する重合体と特定の化合物からなる混合物を主成分とする有機半導体材料からなる。デバイスには空間的に分離されたゲート電極、ソース電極、ドレイン電極が設けられており、ゲート電極と有機半導体層の間には絶縁層が設けられている。TFT デバイスはゲート電極への電圧の

印加により、ソース電極とドレイン電極の間の有機半導体層内を流れる電流がコントロールされる。

#### 【0012】

即ち、本発明のデバイスにおいては、有機半導体層（以下、活性層とも記載する）を構成する有機半導体材料は下記一般式（I）で示される繰り返し単位を有する重合体を第一の成分とする。

#### 【化15】



#### 【0013】

（I）式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換で、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、x、y、zはそれぞれ独立に0から4の整数を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよく、Arは置換または無置換の芳香族炭化水素基を表す。

#### 【0014】

上記重合体は、芳香環上に置換基を有していてもよい。溶解性の向上の観点からはアルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基などが挙げられる。これら置換基の炭素数が増加すれば溶解性はより向上するが、その反面キャリア移動度は低下してしまうため、溶解性が損なわれない範囲で所望の特性が得られるような置換基を選択することが好ましい。その場合の好適な置換基の例としては炭素数が1～25のアルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基が挙げられる。更に好適には、炭素数が2～18のアルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基が挙げられる。これらの置換基は同一のものを複数導入してもよいし、異なるものを複数導入してもよい。また、これらのアルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基は、さらにハロゲン原子、シアノ基、アリール基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、または炭素数1～12の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルチオ基で置換されたアリール基を含有していてもよい。

#### 【0015】

アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、s-ブチル基、n-ブチル基、i-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-エチルヘキシル基、トリフルオロメチル基、2-シアノエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を一例として挙げることができ、アルコキシ基、アルキルチオ基としては上記アルキル基の結合位に酸素原子または硫黄原子を挿入してアルコキシ基、アルキルチオ基としたものが一例として挙げられる。

#### 【0016】

上記重合体は、アルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基の存在により、溶媒への溶解性がさらに向上する。これらの材質において溶解性を向上させることは、フィルムの湿式成膜過程の製造許容範囲が大きくなることから重要である。例えば塗工溶媒の選択肢の拡大、溶液調製時の温度範囲の拡大、溶媒の乾燥時の温度及び圧力範囲の拡大となり、これらプロセスビリティの高さにより、結果的に高純度で均一性の高い高品質な薄膜が得られる可能性が高くなる。

#### 【0017】

前記一般式（I）における置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基Arとしては単環基、多環基（縮合多環基、非縮合多環基）の何れでもよく、一例として以下のものを挙げるができる。例えばフェニル基、ナフチル基、ピレニル基、フルオレニル基、アズレニ

ル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。

# 【0018】

また、これら芳香族炭化水素基は以下に示す置換基を有していてもよい。

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

(2) 炭素数1～25の直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基。これらはさらにハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルチオ基で置換されていてもよい。

(3) アリールオキシ基。(アリール基としてフェニル基、ナフチル基を有するアリールオキシ基が挙げられる。これらは、ハロゲン原子を置換基として含有してもよく、炭素数1～25の直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基あるいはアルキルチオ基を含有してもよい。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。)

(4) アルキルチオ基又はアリールチオ基。(アルキルチオ基又はアリールチオ基としては、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。)

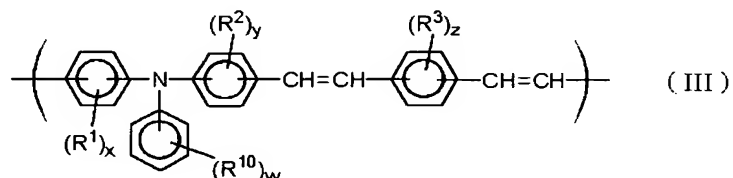
(5) アルキル置換アミノ基。(具体的には、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ジ(p-トリル)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ユロリジル基等が挙げられる。)

(6) アシル基。(アシル基としては、具体的にはアセチル基、プロピオニル基、ブチル基、マロニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。)

# 【0019】

上記一般式(I)に示されるくり返し単位を含む重合体のうち、より好ましい第一の様態は下記一般式(III)で表される。

# 【化16】



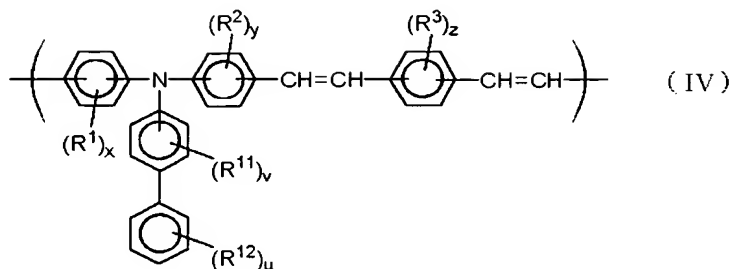
# 【0020】

(III)式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^{10}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $w$ は0から5の整数を示し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^{10}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基への置換基については前記一般式(I)と同様である。

# 【0021】

上記一般式(I)に示されるくり返し単位を含む重合体のうち、より好ましい第二の様態は下記一般式(IV)で表される。

## 【化17】



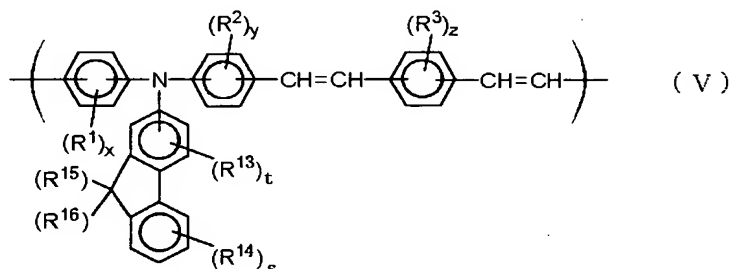
## 【0022】

(IV) 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $u$  は 0 から 5 の整数を示し、 $v$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基への置換基については前記一般式 (I) と同様である。

## 【0023】

上記一般式 (I) に示されるくり返し単位を含む重合体のうち、より好ましい第三の態様は下記一般式 (V) で表される。

## 【化18】



## 【0024】

(V) 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $t$  は 0 から 3 の整数を示し、 $s$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基への置換基については前記一般式 (I) と同様である。

## 【0025】

上記一般式 (I)、(III)、(IV)、(V) に示される繰返し単位を含む重合体の製造方法は、例えばアルデヒドとホスホネートを用いた Wittig-Horner 反応、アルデヒドとホスホニウム塩を用いた Wittig 反応、ビニル置換体とハロゲン化物を用いた Heck 反応、アミンとハロゲン化物を用いた Ullmann 反応などを用いることができ、公知の方法により製造可能である。

なお、本発明で用いられる上記一般式 (I)、(III)、(IV)、(V) で表される構造単位からなる重合体の具体的な製造方法は、特願 2003-35582 号にその詳細が記載されている。

## 【0026】

上記一般式 (I)、(III)、(IV)、(V) に示される重合体の好ましい分子量はポリスチレン換算数平均分子量で 1000~1000000 であり、より好ましくは 2000~500000 である。分子量が小さすぎる場合にはクラックの発生等成膜性が悪化し実用性に乏しくなる。また分子量が大きすぎる場合には、一般の有機溶媒への溶解性が悪くなり、溶液の粘度が高くなって塗工が困難になり、やはり実用性上問題になる。

上記重合体は種々の一般的有機溶媒、例えばジクロロメタン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、トルエン、ジクロロベンゼン及びキシレン等に対し良好な溶解性を示す。

【0027】

本発明のデバイスにおける有機半導体層を構成する有機半導体材料は下記一般式 (I I) で示される化合物を第二の成分とする。

【化19】



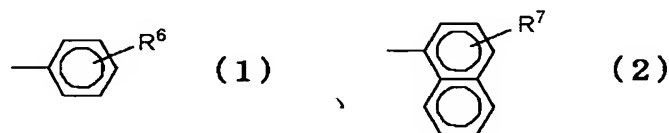
【0028】

(I I) 式中  $n$  は 0 または 1 の整数、 $\text{Ar}'$  は置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $\text{R}^4$  は水素原子、置換アルキル基を含むアルキル基あるいは置換もしくは無置換のアリールを表し、 $\text{R}^5$  は水素原子、置換アルキル基を含むアルキル基あるいは置換もしくは無置換のアリールを表し、 $\text{Ar}'$  と  $\text{R}^4$  は共同で環を形成してもよい。

【0029】

(I I) 式中、 $\text{A}$  は 9-アントリル基または置換もしくは無置換のカルbazolil基、一般式 (1) (2) で示される化合物を表わす。

【化20】



【0030】

(1) (2) 式中、 $\text{R}^6$  および  $\text{R}^7$  は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子または、一般式 (3) で示される基を表す。

【化21】



【0031】

(3) 式中  $\text{R}^8$  および  $\text{R}^9$  は置換アルキル基をふくむアルキル基、置換または無置換のアリール基を表し、 $\text{R}^8$  および  $\text{R}^9$  は同一でも異なってもよく、 $\text{R}^8$  および  $\text{R}^9$  は互いに結合して環を形成してもよい。

【0032】

一般式 (I I) の具体例としては、4-ジフェニルアミノスチルベン、4-ジ-p-トリルアミノスチルベン、4'-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベン、4'-ジ-p-トリルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベン、9-スチリルアントラセン、3-スチリル-9-エチルカルbazolil、1, 1-ジフェニル-4-ジエチルアミノフェニル-1, 3-ブタジエン、5-[4-(ジ-p-トリルアミノ)ベンジリデン]-5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプタン、5-[4-(ジ-p-トリルアミノ)ベンジリデン]-5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプテン等が挙げられるが、これらの列挙は本発明に用いられる化合物を制限的に提示している訳でも、これらに限定する意図で開示している訳でもない。なお、本発明で用いられる一般式 (I I) で表される化合物の具体例は、特公平2-24864号公報、特公平3-39306号公報、特公平4-66023号公報にその詳細が記載されている。

【0033】

本発明の有機半導体層を形成する為には、一般式 (I) で示される繰り返し単位を有す

る重合体と、一般式 (I I) で示される化合物を適当な溶剤、例えばジクロロメタン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、トルエン、ジクロロベンゼン及びキシレン等に溶解あるいは分散して適当な濃度の溶液を作製し、これを用いて湿式成膜法により半導体薄膜を作製することができる。

#### 【0034】

有機半導体層を形成するための湿式成膜法としては、スピンコート法、ディッピング法、ブレード塗工法、スプレー塗工法、キャスト法、インクジェット法、印刷法等の公知の湿式成膜技術によって作製することができる。これら各種成膜法に対し、上記記載の溶媒種から適切な溶媒が選択される。

#### 【0035】

有機半導体層における一般式 (I I) で示される化合物の割合は、一般式 (I) で示される繰り返し単位を有する重合体 100 重量部に対し 0.01 から 10000 重量部が好ましく、好適には 1 から 1000 重量部が好ましく、さらに好適には 5 から 300 重量部が好ましい。

本発明に係る有機半導体材料は、固体もしくは溶液の状態では、空気中でも実質的に酸化されることはない。

#### 【0036】

本発明の有機 T F T において、上記重合体にて形成される有機半導体材層は、図 1 (A) ~ (D) に示す様にいずれの構造においても有機半導体層はソース電極およびドレイン電極に挟まれるようになっていく。有機半導体層の厚みは、均一なフィルム（即ち、材質のキャリア輸送特性に悪影響を及ぼすギャップやホールがない薄膜）が形成されるような厚みに選択される。有機半導体層の厚みは、約 200 nm ~ 約 5 nm が好ましく、特に約 100 nm ~ 約 5 nm が好適である。

#### 【0037】

本発明の有機 T F T は、通常、ガラス、シリコン、プラスチックよりなる基板に形成される。デバイスにフレキシビリティ、軽量、安価等の特性が所望される場合、通常はプラスチック基板が用いられる。また、図 1 (A)、(B) に示すトランジスタ構造の場合には、導電性の基板を用いることにより、ゲート電極を兼ねる事が可能である。

#### 【0038】

また絶縁層はゲート電極及び半導体層の間に配置される。好適な絶縁材は当業者には周知である。例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化チタン等の無機系材料や、またはフレキシビリティ、軽量、安価なデバイスが所望される場合にはポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリエステル、ポリエチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリパラキシリレン、ポリアクリロニトリル、シアノエチルプルラン等をはじめとする高分子化合物や、各種絶縁性 L B 膜等の種々の有機系材料が挙げられ、これらの材料を 2 つ以上合わせて用いてもよい。特に材料は限定しないが、導電率が低いものが好ましい。

#### 【0039】

これら絶縁層の作製法としては特に制限はなく、たとえば C V D 法、プラズマ C V D 法、プラズマ重合法、蒸着法、スピンコーティング法、ディッピング法、印刷法、インクジェット法、および L B 法などが挙げられ、いずれも使用可能である。また、シリコンをゲート電極と基板を兼ねて用いる場合にはシリコンの熱酸化により得られる酸化シリコンが好適である。

#### 【0040】

本発明のデバイスは、3 つの空間的に分離された電極（ソース、ドレイン、ゲート電極）を有する。ゲート電極は、絶縁層と接触している。各電極は周知の従来技術を用いて基板上に形成される。

ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極の材質としては、導電性材料であれば特に限定されず、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン、鉛、タンタル、インジウム、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、およびこれらの合金や、インジウム・錫

酸化物等の導電性金属酸化物、あるいはドーピング等で導電率を向上させた無機および有機半導体、たとえばシリコン単結晶、ポリシリコン、アモルファスシリコン、ゲルマニウム、グラファイト、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチエニレンビニレン、ポリパラフェニレンビニレン等が挙げられる。ソース電極およびドレイン電極は、上記導電性物質の中でも半導体層との接触面においてオーミックに接続されるものが好ましい。

# 【実施例】

## 【0041】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

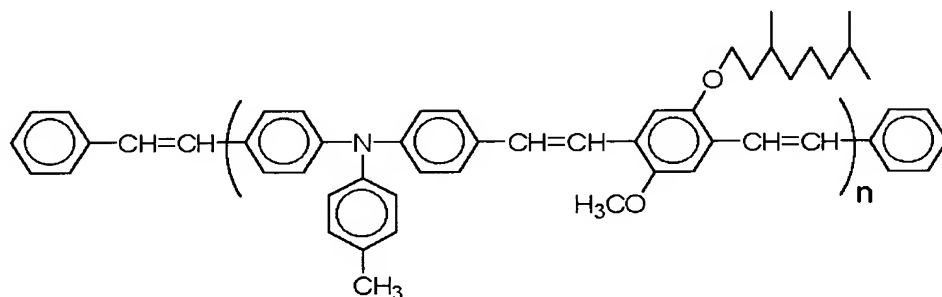
## 【0042】

### 実施例 1

下記重合体 A（重量平均分子量 109100、数平均分子量 27100）90 重量部および、化合物 a 10 重量部からなる混合物の 10 wt % のテトラヒドロフラン溶液を調製した。この溶液を A1 電極が蒸着された PET 基板上にブレード塗工し、120℃で30分乾燥して膜厚およそ 10 μm の薄膜を作製した。さらにこの半導体フィルム上に金を蒸着してサンドイッチセルを作製した。このセルを用いてタイムオブフライト法により有機半導体材料のキャリア移動度を測定した。結果を図 2 に示す。

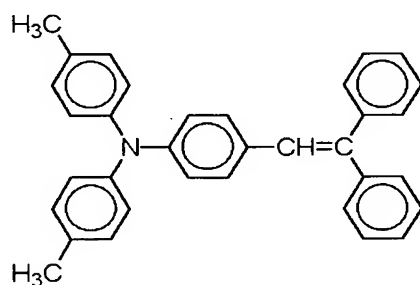
## 【化 2 2】

### 重合体 A



## 【化 2 3】

### 化合物 a



## 【0043】

### 実施例 2

重合体 A 80 重量部、および化合物 a 20 重量部からなる混合物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法によりキャリア移動度を測定した。結果を図 2 に示す。

## 【0044】

### 実施例 3

重合体 A 70 重量部、および化合物 a 30 重量部からなる混合物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法によりキャリア移動度を測定した。結果を図 2 に示す。

## 【0045】

### 実施例 4

重合体 A 60 重量部、および化合物 a 40 重量部からなる混合物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法によりキャリア移動度を測定した。結果を図 2 に示す。

## 【0046】

## 実施例 5

重合体 A 50 重量部、および化合物 a 50 重量部からなる混合物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法によりキャリア移動度を測定した。結果を図 2 に示す。

【0047】

## 比較例 1

重合体 A のみの 10 wt % のテトラヒドロフラン溶液を用いた以外は実施例 1 と同様の方法によりキャリア移動度を測定した。結果を図 2 に示す。

【0048】

図 2 から明らかなように、重合体 A と化合物 a の混合試料（実施例 1 ～ 5）は、何れも重合体 A のみ（比較例 1）の試料と比較して、何れの電界強度においても高速なキャリア移動度を示した。また化合物 a のみの試料では、重合体 A よりも低い値であり、本発明における両材料の混合により好特性が得られることが示された。

【0049】

## 実施例 6

重合体 A および化合物 a の混合材料を用いて図 1 (A) に示される構造の薄膜デバイスを作製した。p-ドーパされてゲートとして作用するシリコン基板表面を熱酸化して SiO<sub>2</sub> の絶縁層を 50 nm 形成した後、酸化膜を片面だけ除去し、除去した面に Al を蒸着してゲート電極とした。次に該 SiO<sub>2</sub> の絶縁層上にチャネル長 40 μm、チャネル幅 10 mm となるようにソース電極およびドレイン電極の Au/Cr 膜を蒸着した。引き続き、重合体 A および化合物 a の混合材料（重合体 A を 60 重量部、化合物 a を 40 重量部）の 1.0 wt % のトルエン溶液をスピコートして乾燥することにより膜厚約 20 nm 有機半導体層を作製した。

【0050】

このようにして作製した有機 TFT のトランジスタ特性を図 3 に示す。図 3 から明かなように、作製したデバイスは良好なトランジスタ特性を示した。

【0051】

また、以下の式を用いて有機半導体の電界効果移動度を算出した。

$$I_{ds} = \mu C_{in} W (V_g - V_{th})^2 / 2L$$

ただし、C<sub>in</sub> はゲート絶縁膜の単位面積あたりのキャパシタンス、W はチャネル幅、L はチャネル長、V<sub>g</sub> はゲート電圧、I<sub>ds</sub> はソースドレイン電流、μ は移動度、V<sub>th</sub> はチャネルが形成し始めるゲートのしきい値電圧である。作製した TFT の移動度は  $3.01 \times 10^{-3}$  (cm<sup>2</sup>/Vsec) の高移動度であった。

【0052】

またオンオフ比 (V<sub>g</sub> = -20 V で V<sub>ds</sub> = -20 V の場合に観測された I<sub>ds</sub> と V<sub>g</sub> = 0 V で V<sub>ds</sub> = -20 V の場合に観測された I<sub>ds</sub> の比) は  $2.6 \times 10^4$  であり、優れた値であった。以上のように、作製した有機 TFT は優れた特性を示した。

【0053】

また環境性評価、即ちこの素子の (1) 作製直後の電気特性評価、及び、(2) 1 週間大気中に放置後の電気特性評価を行った。(1) における値と、(2) における値の比 (2) / (1) を取り、この値を変動比として評価した。その結果、オン電流の変化率は 1.00、また、オンオフ比の変化率は 1.00 であり耐環境性に優れていた。

【0054】

## 実施例 7

重合体 A および化合物 a の混合材料を用いて図 1 (B) に示される構造の薄膜デバイスを作製した。p-ドーパされてゲートとして作用するシリコン基板表面を熱酸化して SiO<sub>2</sub> の絶縁層を 50 nm 形成した後、酸化膜を片面だけ除去し、除去した面に Al を蒸着してゲート電極とした。次に該 SiO<sub>2</sub> の絶縁層上に、重合体 A および化合物 a の混合材料（重合体 A を 60 重量部、化合物 a を 40 重量部）の 1.0 wt % のトルエン溶液をスピコートして乾燥することにより膜厚約 20 nm の有機半導体層を作製した。乾燥した後、有機半導体層上にチャネル長 40 μm、チャネル幅 10 mm のソース・ドレイン電極



のAuを蒸着した。

【0055】

このようにして作製した有機TFETのトランジスタ特性を測定したところ、実施例6とほぼ同じ結果であり、作製した有機TFETはキャリア移動度、オンオフ比、耐環境性に優れた特性を示した。

【0056】

比較例2

有機半導体層として重合体Aのみを用いた以外は実施例6と同様の方法により、図1(A)に示される構造の薄膜デバイスを作製した。作製した有機TFETのトランジスタ特性を図4に示す。作製した有機TFETにおける移動度は $1.20 \times 10^{-4}$  ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )であった。またオンオフ比は $1.5 \times 10^3$ であり、実施例6、7には劣る性能であった。

【0057】

比較例3

有機半導体層としてポリ-3-ヘキシルチオフェンを用いた以外は実施例7と同様の方法により、図1(B)に示される構造の薄膜デバイスを作製した。作製した有機TFETにおける移動度は $7.76 \times 10^{-5}$  ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )であった。また、オフ電流 ( $V_g = 0\text{V}$  の場合の  $I_{ds}$ ) が大きい為に、オンオフ比は10程度であった。この素子の耐環境性評価を実施例6と同様に実施した。その結果オン電流の変化率は0.80、またオンオフ比の変化率は0.62であり、移動度、オンオフ比、耐環境性ともに本発明に劣る結果であった。

【図面の簡単な説明】

【0058】

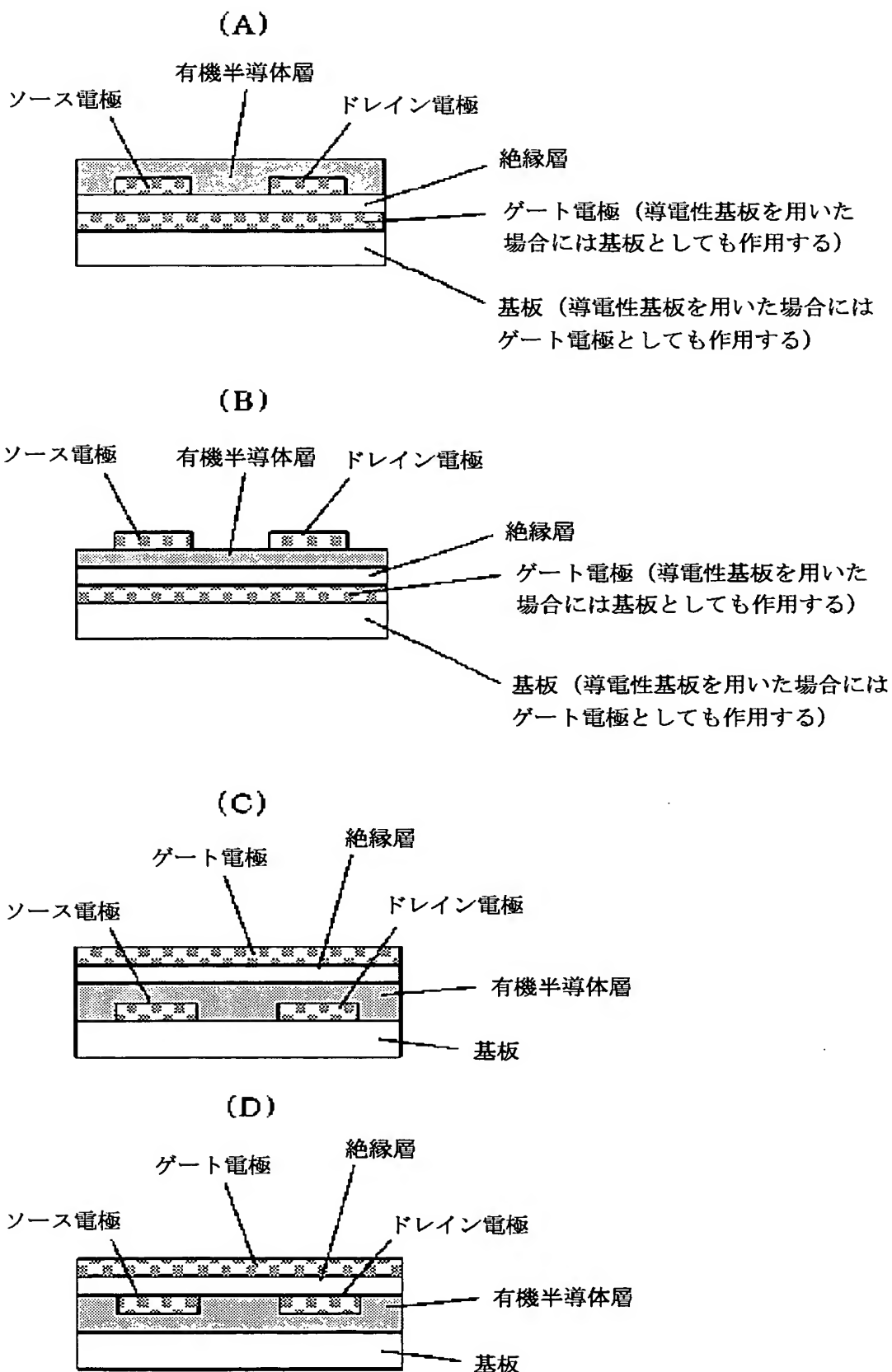
【図1】本発明における有機トランジスタの4種類の構成例の模式図である。

【図2】実施例1～5および比較例1で測定されたキャリア移動度を示すグラフである。

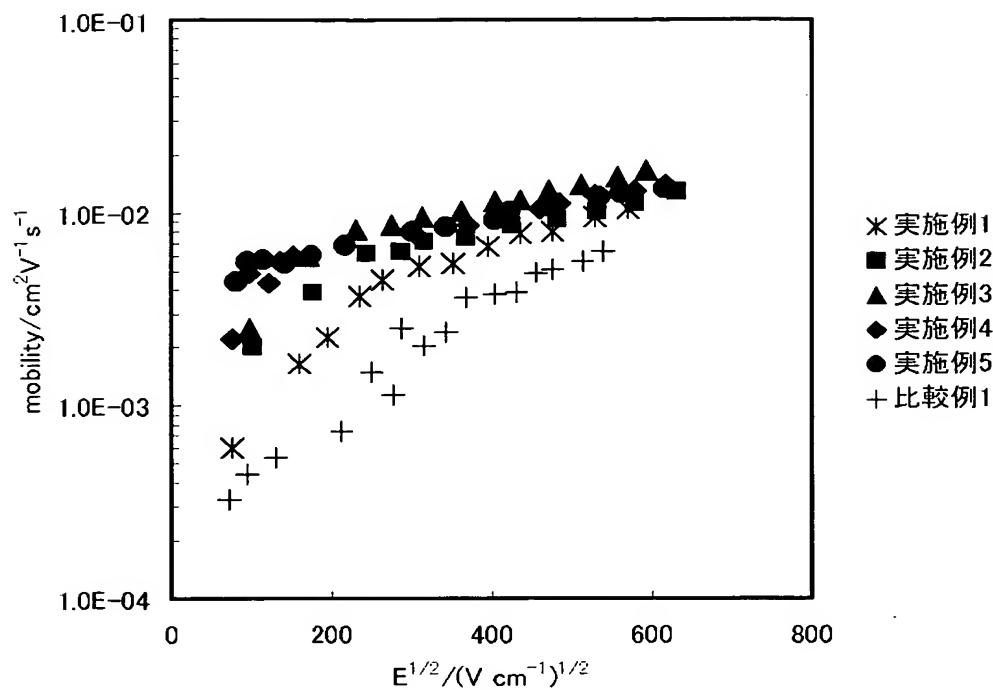
【図3】実施例6で作製された有機薄膜トランジスタのトランジスタ特性を示すグラフである。

【図4】比較例2で作製された有機薄膜トランジスタのトランジスタ特性を示すグラフである。

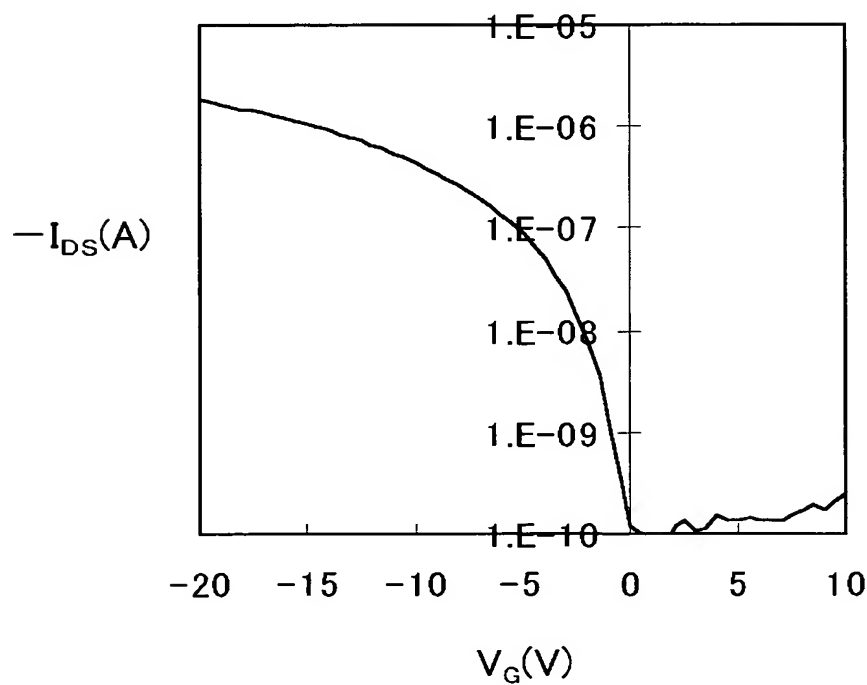
【書類名】図面  
【図 1】



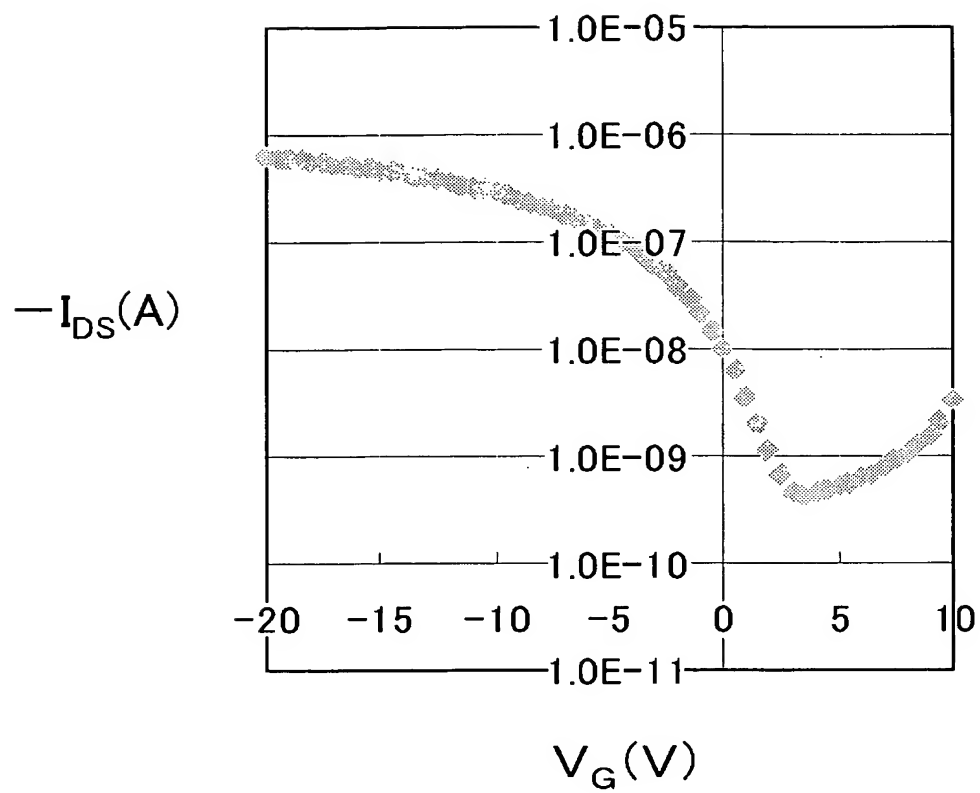
【図 2】



【図 3】



【図 4】



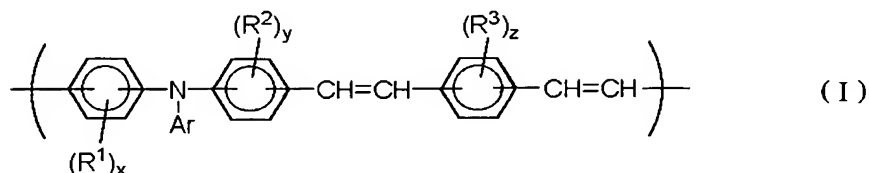
## 【書類名】要約書

## 【要約】

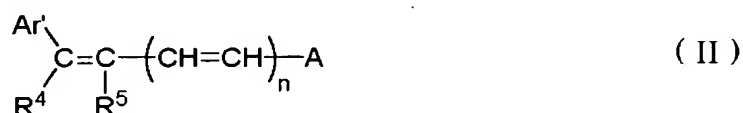
【課題】 本発明は、ウェットプロセスによる簡便な方法で素子を作製でき、キャリア移動度が高く、オンオフ比の大きい良好なトランジスタ特性を示し、かつ経時変化しにくい安定な有機半導体材料、及び該有機半導体材料を用いた有機薄膜トランジスタを提供することを目的とする。

【解決手段】 下記一般式（I）で示される繰り返し単位を有する重合体と、下記一般式（II）で示される化合物からなる混合物を主成分とすることを特徴とする有機半導体材料。

## 【化1】



## 【化2】



## 【選択図】

なし

特願 2 0 0 3 - 3 7 3 7 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 6 7 4 7 ]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 5 月 1 7 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
氏 名	株式会社リコー